

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40048

(P2001-40048A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 43/04		C 0 8 L 43/04	4 J 0 2 7
75/16		75/16	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-211268
(22) 出願日 平成11年7月26日 (1999.7.26)

(71) 出願人 391056066
ロックペイント株式会社
大阪府大阪市西淀川区姫島3丁目1番47号
(72) 発明者 高野橋 義則
東京都江東区南砂2丁目37番2号 ロック
ペイント株式会社東京支店内
(72) 発明者 竹森 正紀
東京都江東区南砂2丁目37番2号 ロック
ペイント株式会社東京支店内
(74) 代理人 100086346
弁理士 鮫島 武信

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタンシリコンアクリルエマルション等のエマルション樹脂およびその製造方法並びにその分散液

(57) 【要約】

【課題】 ウレタン、シリコン、アクリルの各々の特長を合わせ持つエマルション樹脂の製造方法であり、耐候性、耐汚染性、耐薬品性に優れる水性塗料用バインダーとして有用なエマルション樹脂およびその製造方法を提供する。

【構成】 1分子内に2個の水酸基と少なくとも1個以上の親水性基を含むグリコール成分 (1)、およびイソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) を、イソシアネート化合物 (3) と反応させて得られた乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を合成する。この重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を、重合性ビニル単量体 (5) と、さらに必要に応じて加えられる反応性シラン化合物 (6) とを非水系条件下で予め混合し、水中で重合させて得られることを特徴とするエマルション樹脂およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分 (1) と、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) とを、イソシアネート化合物 (3) と反応させて乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を得る第 1 工程と、この重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) の乳化能により、この重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) と重合性ビニル単量体 (5) を乳化させて水中で重合させる第 2 工程を含むことを特徴とするエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項 2】 第 2 工程は、乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) と重合性ビニル単量体 (5) とを非水系条件下で予め混合した非水混合物と、乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) と重合性ビニル単量体 (5) と末端と側鎖との少なくとも何れか一方に反応性の官能基を有するシラン化合物 (6) とを非水系条件下で予め混合した非水混合物と、の何れか一方の非水混合物を得る工程と、この非水混合物を水中で重合させる工程とを備えたことを特徴とする請求項 1 記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項 3】 重合性ビニル単量体 (5) は、その少なくとも 1 種が重合性シラン化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項 4】 1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分 (1) は、その親水性基が後に中和により親水性をもたらしイオン性基であるものと、その親水性基が非イオン性の親水性基であるものとの群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項 5】 1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分 (1) と、親水性基を有さないグリコール類とを併用したことを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項 6】 上記の乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) は、上記のグリコール成分 (1) と OH 基 / NCO 基 = 1.0 : 1.2 ~ 1.0 : 2.0 の範囲内でジイソシアネート化合物 (3) と反応させ、得られた末端イソシアネートのポリウレタン化合物を、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) と反応させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項 7】 重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) 100 重量部に対し、重合性ビニル単量体 (5) および反応性シラン化合物 (6) の合計が、100 ~ 2000 重量部の重量比であり、重合性ビニル単量体 (5) と、末端と側鎖との少なくとも何れか一方に反応性の官能基

を有するシラン化合物 (6) との重量比率が、50 : 50 ~ 100 : 0 の範囲で得られる請求項 2 乃至 6 の何れかに記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項 8】 1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分 (1) と、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) とを、イソシアネート化合物 (3) と反応させて得られた乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を、重合性ビニル単量体 (5) 、及び、末端と側鎖との少なくとも何れか一方に反応性の官能基を有するシラン化合物 (6) と、水中で重合させることにより、コア側にシラン化合物を含みシェル側に乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物を備えたコア / シェル 2 重構造を有すると共に、シラン化合物と重合性ポリウレタンビニル化合物とが重合していることを特徴とするエマルジョン樹脂。

【請求項 9】 請求項 8 に記載のエマルジョン樹脂を水系溶媒中に分散させてなるエマルジョン樹脂分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、ウレタンアクリルエマルジョン樹脂及びその製造方法並びにその樹脂を用いた分散液に関するものであり、さらに、ウレタン、シリコン、アクリルの各々の特長を合わせ持つウレタンシリコンアクリルエマルジョン樹脂の製造方法に関するものである。本願発明に係るエマルジョン樹脂は、水性塗料等の水系分散体用の樹脂として用いた場合、塗膜の耐候性、耐汚染性、耐薬品性等の諸性能を向上させることができるものであり、塗料、コーティング剤等の各種の分散液として実施できる。

【0002】

【従来の技術】まず水系樹脂の製造方法としては、ウレタン樹脂とアクリル樹脂を化学的に結合させた、いわゆるブレンド系で問題となるエマルジョンの安定性、塗膜の透明性を改良したウレタンアクリルエマルジョン樹脂が知られている (特開平 2-86610 明細書)。さらに、本タイプに架橋剤として、ケトンやアルデヒドのカルボニル基およびヒドラジド基を組み込み、塗膜形成後の架橋により強靱で耐溶剤性の高いエマルジョン樹脂が報告されている (特開平 7-233347 明細書)。例えば、重合性ビニル基を有する自己乳化型ウレタン樹脂を前もって反応容器に水分散させ、その中に重合性ビニル単量体を水乳化させたプレエマルジョンを開始剤と共に滴下して得られるウレタンアクリルエマルジョン樹脂であり、ケトンあるいはアルデヒドのカルボニル基とヒドラジド基を含ませることにより、架橋塗膜を形成させる方法がある。また、耐候性および強靱性を向上させる為に、重合性ビニル基を有するシラン化合物を重合性ビニル単量体と共に乳化重合させる方法が知られている (特開平 11-12332 明細書)。しかし、これらは

重合性ビニル単量体や反応性シラン化合物を水中に分散させる為、反応装置の汚れを防ぐ為、および、得られたエマルジョン樹脂の安定性を向上させる為の乳化剤の使用が必須となる場合が多い。その結果、これらの樹脂により得られた塗膜は、エマルジョン粒子間に乳化剤が介在し、所期の耐候性や耐汚染性が得られないおそれがある。また、使用しない場合として、ウレタンアクリルエマルジョン樹脂の例が報告されている（特開平6-287259）、配合出来るアクリル成分量が少なく、塗料用樹脂としての設計が困難な場合がある。

【0003】一方、用途面においては、建造物の塗装、特に外壁の塗装に関して、長期にわたり美観を損なわず維持させる事が望まれており、環境汚染、塗装施工業者の健康保護の観点から水性アクリルシリコンあるいは水性アクリルフッ素系塗料などの耐候性、耐汚染性の優れた塗料が使用されている。例えば、水性アクリルシリコンの場合、シロキサン結合の高い結合エネルギーと、シラノール基の持つ化学反応性および親水性により、耐候性および耐汚染性機能を発現させている。しかし、耐候性、耐汚染性機能を付与させる為に導入したシリコン成分が、エマルジョン粒子中で高度に架橋し、塗膜形成時の造膜過程において、エマルジョン粒子の融着および架橋が不十分となり、耐候性、耐汚染性だけでなく、脆く、割れ易い塗膜を生じ、期待される充分なる塗膜性能が得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本願発明は、上記の事情に鑑み、耐候性、耐汚染性、強靱性、可撓性の高い塗膜を形成できるエマルジョン樹脂及びその製造方法の提供を図らんとするものである。特に、乳化剤を必要とせず、製造過程において溶剤の留去作業が不要であり、工程の簡素化を図ることができると共に、得られたエマルジョン樹脂の安定性が極めて良好なウレタンシリコンアクリル等のエマルジョン樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、上記の課題に鑑み鋭意研究した結果、乳化能を有するポリウレタンビニル化合物を反応性ポリウレタンマクロモノマーとし、これを重合性ビニル単量体と水中で乳化重合させることにより、さらに望ましくは、反応性ポリウレタンマクロモノマーを、重合性ビニル単量体と反応性シラン化合物の混合物と水中で乳化重合させることにより、重合安定性が良好で、凝固物の生成が少なく、未反応モノマー残存率の低いエマルジョン樹脂が得られ、機械的安定性および保存安定性の良好な性質を示すことを確認して、本願発明を完成させた。また本エマルジョン樹脂により形成した塗膜は耐汚染性、耐候性、耐薬品性等の塗料用バインダーとして要求させる諸物性が優れる事を見だし発明を完成させるに至った。

【0006】即ち、本願の請求項1の発明は、1分子中に2個の水酸基と少なくとも1個の親水性基を含むグリコール成分(1)と、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体(2)とを、イソシアネート化合物(3)と反応させて乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)を得る第1工程と、この重合性ポリウレタンビニル化合物(4)の乳化能により、この重合性ポリウレタンビニル化合物(4)自身と重合性ビニル単量体(5)を乳化させて水中で重合させる第2工程を含むことを特徴とするエマルジョン樹脂の製造方法を提供する。この製造方法にあっては、重合性ポリウレタンビニル化合物(4)の優れた乳化能により、この重合性ポリウレタンビニル化合物(4)自身と重合性ビニル単量体(5)を乳化させて水中で重合させるものであり、他の乳化剤を実質的に必要としない。その結果、エマルジョン粒子間に界面活性剤等の乳化剤が実質的に介在することがなく、得られたエマルジョン樹脂の安定性が良好であり、樹脂塗膜の耐候性や耐汚染性の向上を図ることができる。しかも、製造過程において、溶剤の留去作業が不要であり、工程の簡素化を図ることができるものである。尚、親水性基を含むグリコール成分(1)は、重合性ポリウレタンビニル化合物

(4)に乳化能を与える点で必須のものであるが、これに加えて、親水性基を持たないグリコール成分を併用することも可能である。本願の請求項2の発明は、第2工程が次の工程を含むことを特徴とする請求項1記載のエマルジョン樹脂の製造方法を提供する。即ち、第2工程は、乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物

(4)と重合性ビニル単量体(5)とを非水系条件下で予め混合した非水混合物と、乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)と重合性ビニル単量体

(5)と末端と側鎖との少なくとも何れか一方に反応性の官能基を有するシラン化合物(6)とを非水系条件下で予め混合した非水混合物と、の何れか一方の非水混合物を得る工程と、この非水混合物を水中で重合させる工程を含むものである。従来の多くのエマルジョン樹脂の製法にあっては、重合性ポリウレタンビニル化合物

(4)を乳化剤によって乳化し、この液中に重合性ビニル単量体(5)等を加えていたが、この請求項2の発明にあっては、重合性ポリウレタンビニル化合物(4)の乳化能により非水混合物の構成物を乳化させることは勿論、非水系条件下で予め混合しておくため、この非水混合物の乳化の際には、直ちに、重合性ポリウレタンビニル化合物(4)の内部に反応性シラン化合物(6)等が取り込まれる。これにより、加水分解性のシラン化合物等の水との接触により不安定な物質と、水との接触が防がれた状態のコアーシェル型2重構造を、直ちに作り出すことができる。しかも、本願発明にあっては、単なるコアーシェル型2重構造ではなく、上記の(4)(5)

(6)の物質の相互間に重合反応が生じ、強固に結合し

たエマルションを得ることができる。本願の請求項 3 の発明は、上記の重合性ビニル単量体 (5) は、その少なくとも 1 種が重合性シラン化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のエマルション樹脂の製造方法を提供する。このように、シランを導入する方法としては、前述のように、反応性シラン化合物 (6) として導入する方法の他、重合性ビニル単量体 (5) の 1 種としてシリル基を有する重合性ビニル単量体を用いることにより導入する方法を採ることもできる。本願の請求項 4 の発明は、上記の 1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分 (1) は、その親水性基が後に中和により親水性をもたらしイオン性基であるものと、その親水性基が非イオン性の親水性基であるものとの群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のエマルション樹脂の製造方法を提供する。本願の請求項 5 の発明は、1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分 (1) と、親水性基を有さないグリコール類とを併用したことを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のエマルション樹脂の製造方法を提供する。本願の請求項 6 の発明は、上記の乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) は、上記のグリコール成分 (1) と OH 基 / NCO 基 = 1.0 : 1.2 ~ 1.0 : 2.0 の範囲内でジイソシアネート化合物 (3) と反応させ、得られた末端イソシアネートのポリウレタン化合物を、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) と反応させることにより、ポリウレタン化合物の 1 分子中に少なくとも 1 分子の重合性ビニル単量体を持つ重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のエマルション樹脂の製造方法を提供する。この重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) は、反応性ウレタンマクロモノマーとして、重合性ビニル単量体 (5) 等と水中で重合させられる。本願の請求項 7 の発明は、重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) 100 重量部に対し、重合性ビニル単量体 (5) および反応性シラン化合物 (6) の合計が、100 ~ 2000 重量部の重量比であり、重合性ビニル単量体 (5) と、末端と側鎖との少なくとも何れか一方に反応性の官能基を有するシリコン化合物 (6) との重量比率が、50 : 50 ~ 100 : 0 の範囲で得られる請求項 2 乃至 6 の何れかに記載のエマルション樹脂の製造方法を提供する。本願の請求項 8 の発明は、1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分 (1) と、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) とを、イソシアネート化合物 (3) と反応させて得られた乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を、重合性ビニル単量体 (5) と水中で重合させることにより合成されたエマルション樹脂を提供する。本願の請求項 9 の発明は、請求項 8 に記載のエマ

ルション樹脂を水系溶媒中に分散させてなるエマルション樹脂分散液を提供するものである。即ち、請求項 9 の発明は、請求項 8 に係るエマルション樹脂を基剤として含有する水系塗料やコーティング剤や接着剤等の分散液を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本願発明のエマルション樹脂の製造方法は、重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を合成する工程 (以下、第 1 工程という) と、この重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を、重合性ビニル単量体 (5)、若しくは、重合性ビニル単量体 (5) と反応性シラン化合物 (6) との混合物と水中で重合させる工程 (以下、第 2 工程という) とにより、製造される。

【0008】まず第 1 工程は、1 分子中に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個の親水性基を含むグリコール成分

(1) と、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) とを、イソシアネート化合物 (3) と反応させることにより乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を製造する工程である。その際、上記のグリコール成分 (1) と OH 基 / NCO 基 = 1.0 : 1.2 ~ 1.0 : 2.0 の範囲内でジイソシアネート化合物 (3) と反応させて末端イソシアネートのポリウレタン化合物を得て、この得られた末端イソシアネートのポリウレタン化合物を、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) と反応させることにより、ポリウレタン化合物の 1 分子中に少なくとも 1 分子の重合性ビニル単量体を持つ乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物を得ることが望ましい。具体的な製造方法としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、3 級アミノ基を持つグリコール、ポリエチレングリコール等の親水性を示すグリコール (1) とジイソシアネート化合物 (3) とを反応させた後、イソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体 (2) とブタノール等のイソシアネートと反応しうる単官能化合物を用い、イソシアネート基が完全に消失するまで反応させることにより重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) を合成できる。また、重合性ビニル基の導入方法としては、重合性ビニル基を有するイソシアネート化合物と (1) との反応による合成もできる。イソシアネートによるウレタン化反応の際、必要ならばジブチルスズジラウレートやジオクチルスズジラウレート等の公知のウレタン化触媒の使用も可能である。また、得られる重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) の粘度が高く作業性が優れない場合、事実上イソシアネートと反応を起こさない重合性ビニル単量体 (5) を反応性希釈剤として予め加えることもできる。但し、本願発明は、これらの方法に限定されるものではなく、他の方法によって実施してもよい。

【0009】次に、第 1 工程に用いる 1 分子内に 2 個の水酸基と少なくとも 1 個以上の親水性基を有するグリコ

ール(1)について説明する。このグリコール(1)としては、イオン性又は非イオン性の基を持つものが使用される。即ち、その親水性基が後に中和により親水性をもたらすイオン性基であり、イオン性基を持つグリコールとしてカルボキシル基、スルホン酸基または3級アミノ基を有するグリコールを例示でき、具体的には、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、1, 4-ブタンジオール-2-スルホン酸ナトリウム、N-メチルジエタノールアミン等が挙げられ、特に、カルボキシル基を有するグリコールが好ましい。また、非イオン性の親水性基としては、ポリオキシエチレン鎖等の基を例示でき、この非イオン性の親水性基を有するグリコールとしては、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール等のポリエチレングリコールが挙げられ、好ましくは分子量1000以下のものである。これらは単独もしくは併用する事が可能だが、酸性基とアミノ基の併用は出来ない。

【0010】この第1工程で用いるグリコール(1)は、特にイオン性、非イオン性の親水性基を持たないグリコール類との併用もできる。これらのグリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、エチレングリコールとアジピン酸縮合物、ネオペンチルグリコールとアジピン酸の縮合物等が挙げられる。

【0011】第1工程で用いるイソシアネートと反応しうる官能基を有する重合性ビニル単量体(2)としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリカプロラクトン変性メタクリレート等が挙げられる。また、前述のブタノール等のイソシアネートと反応しうる単官能化合物として、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、イソブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のモノオール成分や、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のモノアミン成分の使用が可能であり、イソシアネートと反応し得る基が1つ以上存在しても、事実上鎖伸長が起こらず、停止剂的に作用する成分の使用も可能である。例えば、ヒドロキシ酢酸、エタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。また、エチレングリコール、ジエチレングリコ

ール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のジオール成分については、NCO:OHの比率が1:2以上のOH基過剰の条件下で反応させることが可能である。これらに記載したイソシアネートと反応しうる成分は、単独若しくは併用も可能である。

【0012】さらに第1工程で用いるジイソシアネート(3)としては、芳香族、脂肪族、脂環式ジイソシアネートがあり、具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、α, α, α', α'-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0013】次に、第2工程は、上記の第1工程で合成した乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)を用い、この乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物を反応性ウレタンマクロモノマーとし、重合性ビニル単量体(5)と、若しくは重合性ビニル単量体(5)と反応性シラン化合物(6)との混合物を水中で乳化重合させることにより、目的のエマルション樹脂を得る工程である。

【0014】この第2工程で用いられる重合性ビニル単量体(5)としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類およびこれらのアクリル酸のエステル類やアミド類、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の使用が可能であり、1分子内に2個以上の重合性ビニル基を有するものとして、エチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート等の1分子内に2個のビニル基を有する化合物やこれらのアクリル酸エステル、ジビニルベンゼン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のメタクリル酸あるいはアクリル酸エステルのような、1分子に3個以上のビニル基を有するもの、シリル基を有する重合性ビニル単量体、例えば、γ-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、ポリジメチルシロキサン変性ビニル化合物等も使用できる。

【0015】第2工程で用いられる反応性シラン化合物(6)としては、重合性ビニル基を有さないアルコキシ

シラン類であり、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランおよびこれらのオリゴマーやメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランのような、炭素-ケイ素結合を有する反応性シランである。

【0016】第2工程の乳化重合の準備として、乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)に、前述の〔0014〕項及び〔0015〕項に記載の)重合性ビニル単量体(5)を、または、重合性ビニル単量体(5)と反応性シラン化合物(6)を、予め非水系にて混合させておく。特に、加水分解性シラン化合物の場合、後の乳化重合時に直接水と接触することをできる限り避けるため、上述した非水系での混合がよく、この混合によりエマルジョン重合中の加水分解性シランの過剰な加水分解、結合、さらに結合したシランによる反応装置の汚れを減らすことができる。即ち、このような効果は、乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)に、重合性ビニル単量体(5)を、または、重合性ビニル単量体(5)と反応性シラン化合物(6)を、予め非水系にて混合させておき、この非水混合物を水中へ乳化させることにより、いわゆるコア/シェル型2重構造を直ちにとり、コア側に加水分解性シランを含み、シェル側に乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)が存在し、水中におけるコア成分の安定性を高めたことに起因すると考えられる。また、上述した非水混合物のエマルジョン重合の準備として、前もってこの非水混合物を水に分散させ、プレエマルジョンを調整することも可能である。但し、乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)がイオン性の場合、中和して使用する必要がある。イオン種がカルボキシル基、スルホン酸基の場合、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N-メチルモルホリン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン等のアミン化合物、アンモニア、または無機塩基化合物として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、塗膜の耐水性の面から揮発性の高い塩基が好ましい。また、イオン種がアミンの場合、酢酸、プロピオン酸、塩酸等の酸が挙げられる。これらの中和剤による中和の方法を例示すると、上記の非水混合物(乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)と重合性ビニル単量体(5)の混合物、または、さらにこれらと反応性シラン化合物(6)との混合物)に直接加える方法と、水中に中和剤を添加した後、上記の非水混合物を乳化させる方法とを挙げることができる。

【0017】前記の分散水溶液を用いウレタンシリコンアクリルエマルジョン等のエマルジョン樹脂を調整する方法として、分散水溶液に重合性ビニル単量体(5)、反応性シラン化合物(6)を加え、ホモジナイザーを用い、プレエマルジョンを調整し、これを重合開始剤と共に水の入ったフラスコ内に滴下して重合させることがで

きる。

【0018】乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)と重合性ビニル単量体(5)および反応性シラン化合物(6)の比率は、(4):(5)+(6)=100:100~100:2000の範囲であり、(5):(6)の比率は50:50~100:0の範囲であり、水への分散を容易にするために、(4):(5)+(6)=100:500~100:1000の範囲が好ましい。

【0019】重合開始剤としては、水溶性重合開始剤、油性重合開始剤共に使用でき、重合開始剤量は、重合性ビニル単量体の重量に対して、適量範囲内で使用でき、好ましくは、0.2~1.0%の範囲が好適である。0.2%より少ない場合、重合性ビニル単量体が未反応で残ったり、多い場合、保存性の優れたエマルジョン樹脂が得られないことがある。

【0020】重合開始剤の具体的例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ系重合開始剤や、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジンカーボネート、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過酸化物も使用できる。また、これらは、還元剤との併用により、レドックス系重合開始剤としても使用でき、還元剤として、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、ソルビン酸、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、塩化第二鉄、ロンガリット等が挙げられる。

【0021】水溶性重合開始剤の使用は、反応容器中の水に前もって溶解させて使用したり、別に水に溶解させておいて滴下する方法、ビニル単量体の水分散液に溶解させる方法がある。油性重合開始剤の使用は、ビニル単量体中に溶解させておいて使用することができる。尚、エマルジョン樹脂重合温度は、100℃以下が良く、レドックス系では50℃付近の温度での重合も可能である。本願発明のエマルジョン樹脂は、上記の各成分の他、必要に応じて、添加剤や助剤や他の樹脂成分を配合して製造することができ、また、得られたエマルジョン樹脂は、これを水系溶媒(水、又は、水と水溶性溶媒)に分散させ、さらに、顔料、染料、骨材や目的に応じた種々の添加剤等々の成分を配合してなる水系分散体として実施できる。この水系分散体は、コーティング剤、接着剤として利用でき、他の樹脂や水系分散体と併用することも可能である。

【0022】

【実施例】 以下に本願発明を実施例に沿って具体的に説明するが、本願発明は実施例に限定されるものではない。

【0023】実施例1 [乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物(4)-1の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌装置を備

え付けた 2 L フラスコに、ジメチロールプロピオン酸 (50.0 g)、分子量 500 のブチレンアジペート (184.0 g)、イソホロンジイソシアネート (247.0 g)、ジブチルスズジラウレート (0.05 g) を加え、窒素雰囲気下、内温 80°C で 4 時間反応させた。さらに 1 時間加熱撹拌を続け、IR スペクトルにより 2240 cm⁻¹ の NCO の吸収が減少しない事を確認した。これに 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (47.75 g) とブタノール (27.25 g) を入れ、3 時間反応させた。IR スペクトルにより 2240 cm⁻¹ の NCO の吸収が消失した事を確認後、メチルメタクリレート (556.05 g) を加え均一に溶解させ、メチルメタクリレート 50% の乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) - 1 を得た。

【0024】実施例 2 [乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) - 2 の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌装置を備え付けた 2 L フラスコに、ジメチロールプロピオン酸 (50.0 g)、1, 6-ヘキサンジオール (43.4 g)、イソホロンジイソシアネート (247.0 g)、ジブチルスズジラウレート (0.05 g) を加え、窒素雰囲気下、内温 80°C で 4 時間反応させた。さらに 1 時間加熱撹拌を続け、IR スペクトルにより 2240 cm⁻¹ の NCO の吸収が減少しない事を確認した。これに 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (47.75 g) とブタノール (27.25 g) を入れ、3 時間反応させた。IR スペクトルにより 2240 cm⁻¹ の NCO の吸収が消失した事を確認後、メチルメタクリレート (415.45 g) を加え均一に溶解させ、メチルメタクリレート 50% の乳化能を有する重合性ポリウレタンビニル化合物 (4) - 2 を得た。

【0025】比較例 1 [乳化能を有する非重合性ポリウレタン化合物 (比較) - 1 の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌装置を備え付けた 2 L フラスコに、ジメチロールプロピオン酸 (50.0 g)、1, 6-ヘキサンジオール (43.4 g)、イソホロンジイソシアネート (247.0 g)、ジブチルスズジラウレート (0.05 g) を加え、窒素雰囲気下、内温 80°C で 4 時間反応させた。さらに 1 時間加熱撹拌を続け、IR スペクトルにより 2240 cm⁻¹ の NCO の吸収が減少しない事を確認した。これにブタノール (54.5 g) を入れ、3 時間反応させた。IR スペクトルにより 2240 cm⁻¹ の NCO の吸収が消失した事を確認後、メチルメタクリレート (394.95 g) を加え均一に溶解させ、メチルメタクリレート 50% の乳化能を有する非重合性ポリウレタン化合物 (比較) - 1 を得た。

【0026】実施例 1-1 [(4) - 1 を用いたウレタンアクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌装置を備

え付けた 2 L フラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°C に加温し窒素置換した。別に 1 L のフラスコに脱イオン水 (301.4 g)、トリメチルアミン (8.6 g) つづいて (4) - 1 (212.5 g)、スチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルアクリレート (50.0 g)、n-ブチルメタクリレート (55.5 g) の混合物を加え、ウレタンアクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で 4 時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに 3 時間 80°C で熟成させウレタンアクリルエマルジョン樹脂 (4) - 1-1 を得た。

【0027】実施例 1-2 [(4) - 1 を用いたウレタンシリコンアクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌装置を備え付けた 2 L フラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°C に加温し窒素置換した。別に 1 L のフラスコに脱イオン水 (301.4 g)、トリエチルアミン (8.6 g) つづいて (4) - 1 (212.5 g)、スチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルアクリレート (30.0 g)、n-ブチルメタクリレート (35.5 g)、γ-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン (20.0 g)、メチルトリメトキシシラン (20.0 g) の混合物を加え、ウレタンシリコンアクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で 4 時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに 3 時間 80°C で熟成させウレタンシリコンアクリルエマルジョン樹脂 (4) - 1-2 を得た。

【0028】実施例 2-1 [(4) - 2 を用いたウレタンアクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌装置を備え付けた 2 L フラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°C に加温し窒素置換した。別に 1 L のフラスコに脱イオン水 (301.4 g)、トリエチルアミン (8.6 g) つづいて (4) - 2 (158.7 g)、スチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルメタクリレート (60.0 g)、n-ブチルメタクリレート (99.3 g) の混合物を加え、ウレタンアクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で 4 時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに 3 時間 80°C で熟成させウレタンアクリルエマルジョン樹脂 (4) - 2-1 を得た。

【0029】実施例 2-2 [(4) - 2 を用いたウレタンシリコンアクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、撹拌装置を備え付けた 2 L フラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°C に加温し窒素置換した。別に 1 L のフラスコに脱イオン水 (301.4 g)、トリエチルアミ

ン (8.6 g) つづいて (4) - 2 (158.7 g)、スチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルアクリレート (40.0 g)、n-ブチルメタクリレート (79.3 g)、γ-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン (20.0 g)、メチルトリメトキシシラン (20.0 g) の混合物を加え、ウレタンシリコンアクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で4時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに3時間80°Cで熟成させウレタンシリコンアクリル樹脂 (4) - 2 - 2を得た。

【0030】比較例1-1 [(比較) - 1を用いたウレタンアクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌装置を備え付けた2Lフラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°Cに加温し窒素置換した。別に1Lのフラスコに脱イオン水 (301.4 g)、トリエチルアミン (8.6 g) つづいて (比較) - 1 (150.9 g)、スチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルアクリレート (62.0 g)、n-ブチルメタクリレート (105.1 g) の混合物を加え、ウレタンアクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で4時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに、3時間80°Cで熟成させウレタンアクリルエマルジョン樹脂 ((比較) - 1 - 1) を得た。

【0031】比較例1-2 [(比較) - 1を用いたウレタンシリコンアクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌装置を備え付けた2Lフラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°Cに加温し窒素置換した。別に1Lのフラスコに脱イオン水 (301.4 g)、トリエチルアミン (8.6 g) つづいて (比較) - 1 (150.9 g)、スチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルアクリレート (42.0 g)、n-ブチルメタクリレート (85.1 g)、γ-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン (20.0 g)、メチルトリメトキシシラン (20.0 g) の混合物を加えウレタンシリコンアクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で4時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに3時間80°Cで熟成させウレタンシリコンアクリルエマルジョン樹脂 ((比較) - 1 - 2) を得た。

【0032】比較例2-1 [アクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌装置を備え付けた2Lフラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°Cに加温し窒素置換した。別にホモジナイザーを備えた1Lのフラスコに脱イオン水 (310.

0 g)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (2.5 g)、ポリエチレングリコール変性メタクリレート (20.0 g) を入れホモジナイザーを作動させた。これにスチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルアクリレート (90.0 g)、n-ブチルメタクリレート (99.2 g)、メチルメタクリレート (106.3 g) を加え、さらにホモジナイザーを5分間作動させ、アクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で4時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに3時間80°Cで熟成させアクリルエマルジョン樹脂 ((比較) - 2 - 1) を得た。

【0033】比較例2-2 [シリコンアクリルエマルジョン樹脂の調整方法]

窒素ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌装置を備え付けた2Lフラスコに、脱イオン水 (250.0 g) を入れ、80°Cに加温し窒素置換した。別にホモジナイザーを備えた1Lのフラスコに脱イオン水 (310.0 g)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (2.5 g)、ポリエチレングリコール変性メタクリレート (20.0 g) を入れホモジナイザーを作動させた。これにスチレン (80.0 g)、2-エチルヘキシルアクリレート (70.0 g)、n-ブチルメタクリレート (79.2 g)、メチルメタクリレート (106.3 g)、γ-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン (20.0 g)、メチルトリメトキシシラン (20.0 g) を加え、さらにホモジナイザーを5分間作動させ、アクリル単量体のエマルジョンを調整した。これを脱イオン水 (40.0 g) に過硫酸ナトリウム (2.0 g) を溶かした水溶液と同速度で4時間かけて反応フラスコに滴下した。さらに3時間80°Cで熟成させシリコンアクリルエマルジョン樹脂 ((比較) - 2 - 2) を得た。

【0034】評価方法

実施例、比較例に従って得られたエマルジョン樹脂の性能評価として、エマルジョン樹脂の合成過程における凝集物の量、塗膜評価として、耐水性、耐油性、耐汚染性を調査し、その結果を表1に示す。塗膜はエマルジョンに5%のブチルセロソルブを造膜剤として加え、ガラス板上に15ミルのドクターブレードを用い塗膜を作成、室温で5日間放置したものを試験した。凝集物評価については、エマルジョン樹脂合成後の凝集物の量で判定した。A…ほとんどない B…やや有る C…有る D…かなり有る

耐水性については、25°Cの水に塗膜を48時間浸漬させ、塗膜外観を目視により4段階評価した。A…変化無し B…やや白化 C…白化 D…一部溶け出す
耐油性については、25°Cにてサラダ油中に塗膜を浸漬させ、12時間後の塗膜外観を目視および指触により4段階評価した。A…タックが無く変化無し B…ややタ

ックが有る C…タックが有り一部溶け出す D…かなりタックが有り殆ど溶け出す

耐汚染性については、5%のカーボン水を塗膜に塗布し、40°Cで2時間乾燥後、水流にてカーボンを流し落とし、汚染度を目視で4段階評価した。A…殆ど汚染*

*されず B…やや汚染される C…汚染される D…かなり汚染される

【0035】

【表1】

乳化剤	エマルジョン番号	耐水性	耐油性	耐汚染性	凝集物
実施例1 (4)-1	(4)-1-1	B	B	B	A
	(4)-1-2	B	A	A	B
実施例2 (4)-2	(4)-2-1	A	B	B	A
	(4)-2-2	A	A	A	A
比較例1	(比較)-1-1	C	C	C	B
	(比較)-1-2	C	B	B	C
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	(比較)-2-1	C	D	C	C
ポリオキシエチレン変性メタクリレート	(比較)-2-2	D	C	B	D

【0036】

【発明の効果】本願の請求項1乃至7の発明は、耐候性、耐汚染性、強靱性、可撓性の高い塗膜を形成できるエマルジョン樹脂の製造方法を提供することができたものである。特に、本願の製造方法にあつては、乳化剤を必要とせず、製造過程において溶剤の留去作業が不要であり、工程の簡素化を図ることができると共に、得られたエマルジョン樹脂の安定性が極めて良好なエマルジョン樹脂を製造することができたものである。特に、請求項2及び3の発明にあつては、ウレタン、シリコン、アクリルの各々の特徴を併せ持つことは勿論、従来のエマルジョン樹脂におけるシリコン導入に伴う弊害を除去することができるウレタンシリコンアクリルエマルジョン樹脂の製造方法を提供することができたものである。ま※

※た、本願の請求項4乃至7の発明にあつては、上記の諸性能をより確実に発揮させることができるエマルジョン樹脂の製造方法を提供することができたものである。本願の請求項8の発明は、耐候性、耐汚染性、強靱性、可撓性の高い塗膜を形成できるエマルジョン樹脂を提供することができたものである。特に、この樹脂の製造にあつては、乳化剤を必要とせず、製造過程において溶剤の留去作業が不要であり、工程の簡素化を図ることができると共に、得られたエマルジョン樹脂の安定性が極めて良好であるという効果を有するものである。さらに、本願の請求項9の発明は、耐候性、耐汚染性、強靱性、可撓性の高い塗膜を形成することのできる優れたエマルジョン樹脂の分散液を提供することができたものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC041 BC081 BF011 BF021
BG041 BG051 BG061 BG071
BG121 CK021 CP032 GH01
HA07
4J027 AG13 AG14 AG23 AG24 AG27
BA04 BA05 BA07 BA08 BA10
BA12 BA18 BA19 BA20 BA24
BA25 BA26 BA28 CA28 CB04
CB06 CB07 CB09 CC02 CD08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.